

de1299788/pn

L20 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT  
ACCESSION NUMBER: 1968-31400Q [00] WPINDEX  
TITLE: Use of oxidised polyethylene in wax emulsion polishes.  
DERWENT CLASS: A00  
PATENT ASSIGNEE(S): (FARH) HOECHST AG  
COUNTRY COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

| PATENT NO  | KIND | DATE | WEEK      | LA | PG | MAIN | IPC |
|------------|------|------|-----------|----|----|------|-----|
| -----      |      |      |           |    |    |      |     |
| DE 1299788 | B    |      | (196800)* |    |    |      | <-- |

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1960-F302572 19601118

?..VI MAX

1/1 - (C) Derwent  
AN - 68-314000 00  
TI - Use of oxidised polyethylene in wax emulsion polishes  
DC - A  
PA - (FARH ) FARBWERKE HOECHST AG  
NP - 1  
PN - DE1299788 B 000000 DW6800  
PR - CODE-F32572 601118  
AB - DE1299788 Polyethylene wax of mol. wt. 1000-4000, oxidised first with air to acid value 40-80, then with chromic acid to acid value 80-130, sapon. no. 110-150, dropping point 105-120 deg.C., and a penetration no. below 3 is used for production of inogenic self-polishing emulsions, possibly also contng. ester waxes based on lignite waxes of acid no. 10-35, sapon. no. 100-165 and penetration no. below 3.  
Oleic acid salts emulsifiers, producing soft wax films, are not required. Wax films are harder and longer-lasting as floor polish.

51

Int. Cl.:

C 09 g, 1/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



• Deutsche Kl.:

22 h2, 1/08

52

10

11

21

22

44

44

# Patentschrift 1 299 788

Aktenzeichen: P 12 99 788.5-43 (F 32572)

Anmeldetag: 18. November 1960

Auslegetag: 24. Juli 1969

Ausgabetag: 9. April 1970

Patentschrift weicht von der Auslegeschrift ab

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung ionogener Selbstglanzemulsionen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

73

Patentiert für:

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,  
6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Sapper, Dr. Wolfgang, 8901 Aystetten; Metz, Dr. Oswald;  
von Rosenberg, Dr. Guido; 8900 Augsburg; Träger, Dr. Heinrich (†)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

DT 1 299 788

Zur Herstellung ionogener Selbstglanzemulsionen verwendet man emulgierbare Wachse, deren Säurezahlen in der Regel unter 36 liegen, wie Wachsester auf Montanwachsbasis, oxydierte mikrokristalline Wachse, oxydierte Paraffine aus der Fischer-Tropsch-Synthese, oxydierte Polyolefinwachse, hauptsächlich oxydierte Polyäthylenwachse, Carnaubawachs oder Mischungen aus diesen und ähnlichen Produkten. Man emulgiert diese, im folgenden als »emulgierbare Wachse« bezeichneten Produkte in der Regel mit den Reaktionsprodukten aus Fettsäuren, wie Ölsäure einerseits und Alkalien bzw. Aminen wie Borax, Kaliumhydroxyd, Morpholin, Aminomethylpropanol und Triäthanolamin andererseits.

Diese als Emulgatoren dienenden fettsauren Salze, vor allem die Salze der praktisch ausschließlich verwendeten Ölsäure, sind verhältnismäßig weich. Mit ihrer Hilfe hergestellte Wachsfilme haben daher eine geringere mechanische Widerstandsfähigkeit und eine kürzere Lebensdauer auf dem Fußboden als vergleichbare Wachsfilme, die keine oder härtere Emulgatoren enthalten. Derartige vergleichbare Wachsfilme, die Selbstglanz aufweisen, sind jedoch nicht bekannt. Diese Unterschiede kommen in den verschiedenen Penetrationszahlen der ölsäurehaltigen und ölsäurefreien Wachsmischungen deutlich zum Ausdruck.

Es wurde nun gefunden, daß ionogene Selbstglanzemulsionen aus emulgierbaren Wachsen, die gegebenenfalls Esterwache auf Rohmontanwachsbasis enthalten, vorteilhaft hergestellt werden können, wenn man als emulgierbares Wachs ein Polyäthylenwachs mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 4000 verwendet, das zunächst mit Luft bis zu einer Säurezahl von 40 bis 80, anschließend mit Chromsäure bis zu einer Säurezahl von 80 bis 130, einer Verseifungszahl von 110 bis 150, einem Fließ-Tropfpunkt von 105 bis 120°C und einer Penetrationszahl von unter 3 oxydiert wurde.

Wenn im allgemeinen auch die erweichend wirkenden Fettsäuren weggelassen werden sollen, so ist es naturgemäß auch möglich, sie in besonderen Fällen in untergeordneten Mengen, z. B. bis zu etwa 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Wachskomponente, mitzuverwenden. In diesen Fällen liegt also der Oleingehalt erheblich niedriger als in den bisher hergestellten Selbstglanzemulsionen.

Bei diesen, nachstehend als »Säurewachse« bezeichneten Wachsen handelt es sich um Produkte, welche bei der Luftoxydation von wachsartigen Polyäthylenen mit Molekulargewichten von etwa 1000 bis 4000, vorzugsweise 2000 bis 3000, bis auf Säurezahlen von 40 bis 80, vorzugsweise 50 bis 70, und nachfolgender Chromsäureoxydation der Luftoxydate bis zu Säurezahlen im Bereich von 80 bis 130, vorzugsweise von 90 bis 120, zustande kommen. Diese Produkte haben Verseifungszahlen von 110 bis 150, vorzugsweise von 120 bis 140, Penetrationszahlen von unter 3, vorzugsweise von etwa 1, sowie Fließ-Tropf-Punkte von 105 bis 120°C, vorzugsweise von 110 bis 118°C. Besonders geeignet sind Produkte, die aus wachsartigen Niederdruckpolyäthylenen mit den angegebenen Kennzahlen hergestellt wurden. Es kann sich hierbei auch um Produkte handeln, die durch thermischen Abbau von höhermolekularen Niederdruckpolyäthylenen entstanden sind.

Derartige Säurewachse vermögen Esterwache auf Rohmontanwachsbasis mitzuemulgieren. Auch hierbei ist die Verwendung von Fettsäuren überflüssig. Als Esterwache auf Rohmontanwachsbasis eignen sich

Produkte, die bei der Chromsäureoxydation von entharztöm oder nicht entharztöm Rohmontanwachs und Veresterung der Oxydationsprodukte mit mehrwertigen Alkoholen wie Äthylenglykol entstehen und Säurezahlen zwischen 10 und 35, Verseifungszahlen zwischen 100 und 165 und Penetrationszahlen von unter 3, vorzugsweise von etwa 1 aufweisen. Wegen dieser niedrigen Penetrationszahl der Esterwache lassen sich mit Kombinationen dieser Art, ebenso wie mit den beschriebenen Säurewachsen allein, sehr harte und lange Zeit haltbare Selbstglanzfilme erzielen.

Die Mitverwendung dieser Esterwache auf Rohmontanwachsbasis bringt gleichzeitig den Vorteil, daß der Fließ-Tropf-Punkt und die Schmelzviskosität des zu emulgierenden Wachsgemisches gegenüber den Säurewachsen allein erniedrigt werden. Dies hängt damit zusammen, daß die beschriebenen Esterwache schon zwischen 81 und 83°C schmelzen. Die Verarbeitung des Wachsgemisches gestaltet sich somit einfacher als die Verarbeitung der Säurewache allein.

Zur praktischen Durchführung des Verfahrens kann man sich der bekannten Methoden für die Herstellung ionogener Selbstglanzemulsionen mit Fettsäuren bedienen. Es können also die bekannten physikalischen, apparativen und zeitlichen Bedingungen für die Emulgierung gewählt werden. Das Verfahren wird demnach beispielsweise wie folgt ausgeführt:

Man schmilzt das Säurewachs bzw. dessen Gemisch mit einem Esterwachs auf Rohmontanwachsbasis, stellt die Schmelztemperatur auf 95 bis 120°C ein, wobei die Schmelztemperatur um so höher liegen muß, je weniger Esterwachs mitverwendet wird, und verseift mit Alkalien, vorzugsweise mit Aminen. Das Reaktionsprodukt wird in siedendes Wasser eingerührt, wobei man das Wasser vor Beginn des Emulgierungsvorganges mit geringen Mengen von Borax oder anderen Alkalien versetzen kann.

Die Emulsionen werden auf die handelsüblichen Festkörpergehalte eingestellt. Diese liegen normalerweise bei 10 bis 18 Gewichtsprozent Wachs, bezogen auf die fertige Emulsion. Die Emulsionen sind, ebenso wie die bekannten mit Fettsäure hergestellten Emulsionen, mit allen Zusätzen verträglich, die man ionogenen Selbstglanzemulsionen zur Erzielung bestimmter Eigenschaften üblicherweise einverleibt. Solche Zusätze sind z. B. ammoniakalische Lösung von Schellack oder synthetischen alkalilöslichen Spezialharzen, z. B. Kolophonium-Maleinsäure-Harzen, die den Selbstglanzemulsionen nachträglich zur Verbesserung des Netzens und Verlaufs zugesetzt werden. Andere Zusätze sind z. B. Kunststoffdispersionen, durch welche die Filmeigenschaften beeinflußt werden können. Als solche Kunststoffdispersionen kommen z. B. Dispersionen von Polystyrolen, Polyacrylsäureestern oder Mischpolymere der genannten Stoffe in Frage.

#### Vergleichsbeispiel

Als Vergleichsemulsion für die weiter unten genannten Beispiele wurde eine nach den bekannten Verfahren unter Zusatz von Ölsäure aus einem oxydierten Hochdruckpolyäthylenwachs des Handels hergestellte Selbstglanzemulsion benutzt. Dieses oxydierte Hochdruckpolyäthylenwachs hatte eine Penetrationszahl von 5 und war damit wesentlich weicher als der erfindungsgemäß beanspruchte Typ von Säurewachsen. Es konnten keine Vergleichsemulsionen mit härteren oxydierten Polyäthylenwachsen hergestellt werden, da

härtere oxydierte Polyäthylenwachse sich nicht im Handel befinden.

Es wurden 10,0 Gewichtsteile dieses oxydierten Hochdruckpolyäthylenwachses, welches ein ungefähres Molekulargewicht von 2000 und eine Säurezahl von 16 hatte, mit 2,0 Gewichtsteilen Ölsäure, 2,0 Gewichtsteilen Morpholin und 86,0 Gewichtsteilen Wasser emulgiert. Zu 100 Volumteilen der so erhaltenen Emulsion fügte man 20 Volumteile einer 12%igen ammoniakalischen Lösung eines handelsüblichen Kolophonium-Maleinsäure-Harzes mit der Säurezahl 165 bis 175 und dem Schmelzpunkt von 150 bis 180°C zu. Die Emulsion wurde in einer Menge von 25 g/m<sup>2</sup> auf schwarzen Gummi aufgetragen. Es entstand ein Selbstglanz von 73%, wobei der Glanz einer schwarzen Glasplatte mit 100% zugrundegelegt wurde.

Die Penetrationszahl der ölsäurehaltigen Wachskomponente betrug 18, d. h., die ölsäurehaltige Wachskomponente war wesentlich weicher als die ölsäurefreie Wachskomponente. Beim Einsatz eines härteren oxydierten Polyäthylenwachses wäre unter dem Einfluß der Ölsäure eine analoge Erweichung zu erwarten gewesen.

#### Beispiel 1

10,0 Gewichtsteile eines erst mit Luft und dann mit Chromsäure oxydierten Polyäthylenwachses mit der Säurezahl 99, der Verseifungszahl 128, dem Fließ-Tropf-Punkt 112°C und der Penetrationszahl von etwa 1 wurden mit 3,3 Gewichtsteilen Morpholin und 86,7 Gewichtsteilen Wasser emulgiert. 100,0 Volumteile der fertigen erkalteten Emulsion wurden mit 25,0 Volumteilen der im Vergleichsbeispiel genannten 12%igen ammoniakalischen Kolophonium-Maleinsäure-Harzlösung verschnitten. Die Mischung ergab einen Selbstglanz von 67.

Filme von Selbstglanzemulsionen nach Beispiel 1 zeigten eine erheblich längere Lebensdauer als Filme,

die nach Art des Vergleichsbeispiels zustande gekommen wären.

#### Beispiel 2

6,0 Gewichtsteile des im Beispiel 1 genannten oxydierten Polyäthylenwachses sowie 4,0 Gewichtsteile eines mit Äthylenglykol veresterten Chromsäureoxydationsproduktes von Rohmontanwachs von der Säurezahl 28, der Verseifungszahl 145 und der Penetrationszahl von etwa 1 wurden miteinander vermischt. Es entstanden 10,0 Gewichtsteile einer Wachsmischung mit der Penetrationszahl von etwa 1. Diese 10 Gewichtsteile wurden mit 3,3 Gewichtsteilen Morpholin und 86,7 Gewichtsteilen Wasser emulgiert. 100,0 Volumteile der fertigen erkalteten Emulsion wurden mit 11,0 Volumteilen der im Vergleichsbeispiel genannten 12%igen ammoniakalischen Kolophonium-Maleinsäure-Harzlösung verschnitten.

Die Mischung ergab einen Selbstglanz von 70.

Die Filme aus dieser Emulsion erwiesen sich als wesentlich widerstandsfähiger und langlebiger als Filme, die nach Art des Vergleichsbeispiels zustande gekommen waren.

#### Patentanspruch:

Verwendung von Polyäthylenwachs mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 4000, das zunächst mit Luft bis zu einer Säurezahl von 40 bis 80, anschließend mit Chromsäure bis zu einer Säurezahl von 80 bis 130, einer Verseifungszahl von 110 bis 150, einem Fließ-Tropf-Punkt von 105 bis 120°C und einer Penetrationszahl von unter 3 oxydiert wurde, zur Herstellung von ionogenen Selbstglanzemulsionen, die gegebenenfalls noch Esterwachse auf Rohmontanwachsbasis mit einer Säurezahl zwischen 10 und 35, einer Verseifungszahl zwischen 100 und 165 und einer Penetrationszahl von unter 3 enthalten.